

特許文書(5)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-108667

⑫ Int. Cl.²
G 03 G 5/06

識別記号
104

庁内整理番号
7265-2H

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ 電子写真用感光体

⑤ 特 賦 昭54-15318

⑥ 出 賦 昭54(1979)2月13日

⑦ 発明者 酒井清

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑧ 出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

⑨ 代理人 弁理士 月村茂 外1名

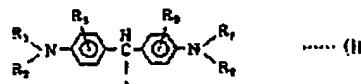
明細書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 告白請求の範囲

1. 混電性支持体上に形成せしめた感光層の中
に下記一般式(I)で示される化合物を含有せし
めたことを特徴とする電子写真用感光体



式中、Aは置換又は無置換の複素環式基を表
わし、R₁、R₂はそれぞれ同一でも異なるで
もよく水素、炭素数1～4のアルキル基、ヘ
ロゲン直換アルキル基、ヒドロキシアルキル
アルコキシ直換アルキル基、シアノアルキル基、
基、ハラカルキル基を表わし、又、R₁とR₂は互
いに結合し、空素を含む複素環を形成してい
てもよい。又、R₃は水素、炭素数1～4のア
ルキル基、アルコキシ基、ハロゲンを表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に關し、古らに記

しくは導電性支持体上に形成せしめた感光層の
中に、前記一般式(I)で示される化合物を含有せ
しめたことを特徴とする電子写真用感光体に関する。

従来、電子写真方式において使用される感光
体の光導電性素材として用いられているものに、
セレン、硫化カドミウム、硫化亜鉛などの無機
物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、
一般に、光導電性の感光体をまず照らす、例え
ばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで露
光し、露光部のみの電荷を選択的に選取せしめ
て潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれ
ている染料、顔料などの着色材と高分子物質を
との組合によりなる複電荷粒子などを用いた現
像手段で可視化して画像を形成するようにした
画像形成法の一つである。このような電子写真
法において感光体に要求される基本的な性質と
しては、(1)場所で適当な電位に蓄電できること、
(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光
照射によって適切に電荷を選択して消し去ること

などをとがめられる。従来用いられている耐候性物質は、多くの長所を持つてゐるが同時に大きな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは耐候性の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可操作性がなく、ベルト状に加工することがむづかしく、熱や酸板的の過熱による軟化をため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。強化カドミウムや強化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、半導性、強度、引張り強度、耐摩耗性などの物理的な欠点があるためにそのままでは復活して使用することはできない。

近年、これら燃費物質の欠点を補助するためいろいろの有機物質を用いた電子管実用型光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ガリ-ニ-ビニルカルバゾールと 2, 4, 7-トリエトコフルオレン-8-オンとからなる感光体(米国特許 3484297)、ガリ-

- 3 -

前述するように、いろいろの材料と組合せると
とにかく、予期しない効果を有する感光体を
提供しうることを発見した。本発明はこの発見
に基づくものである。

本発明に記載される前記一般式(1)のジエニルメタン化合物は締合剤の存在下、アミリン誘導体と、環状アルデヒドを反応せしめることにより、得られる。前記一般式(1)に相当するジエニルメタン化合物を例示すると次の通りである。

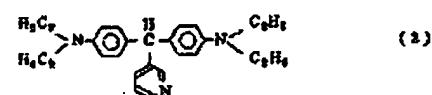
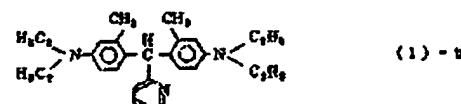
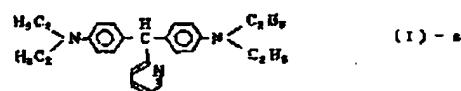
(以下系白)

- 5 -

特開 昭35-108867(2)
N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩添色剤で増感したもの(特公昭63-26558)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543)、顔料と樹脂とからなる共晶結合体を主成分とする感光体(特開昭47-10295)などである。これらの感光体は被れた有機を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子穿貫波において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。一方、これら被れた感光体は、目的によりまたは作製方法により違いはあるが、一般的にいつて被れた光導電性物質を使用することにより優れた性能を示している。

本発明者は、これら光導電性物質の研究を行つた結果、前記一般式(1)で表わされる、ジフェニルメタン化合物が、電子導通無機元素の光導電性物質として有効に働き、さらにまた電荷運送体移動物質としてすぐれていることを発見した。すなわち、上記ジフェニルメタン化合物は、

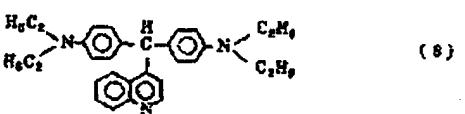
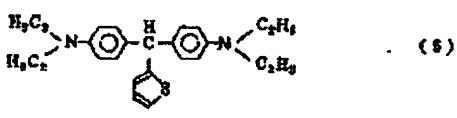
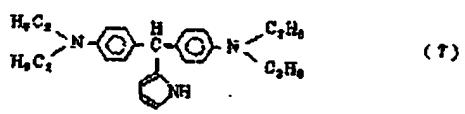
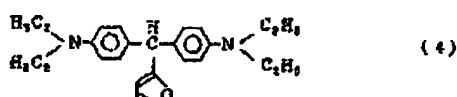
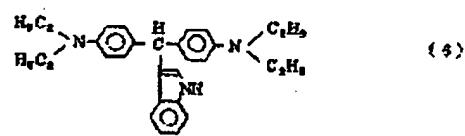
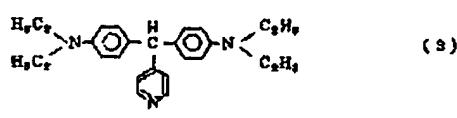
- 1 -



— 6 —

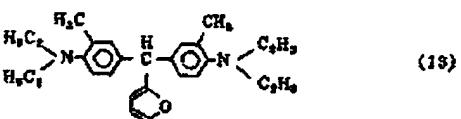
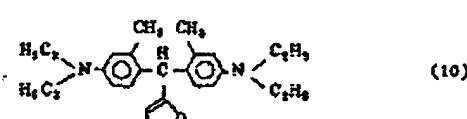
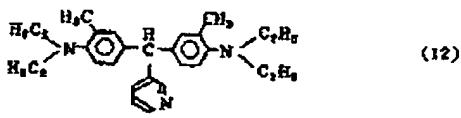
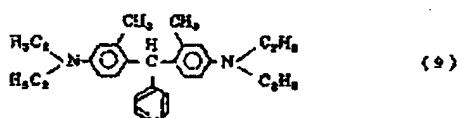
-470-

特開昭55-103667(3)



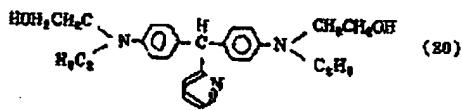
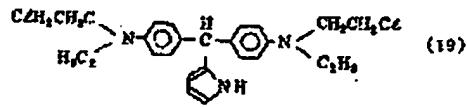
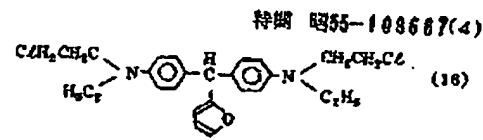
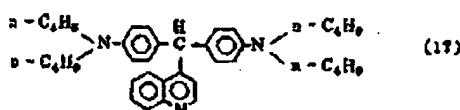
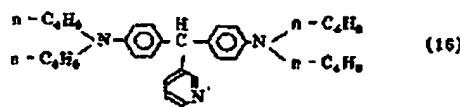
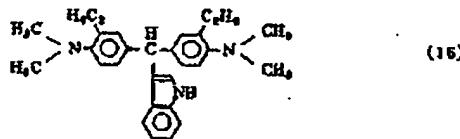
- 7 -

- 8 -



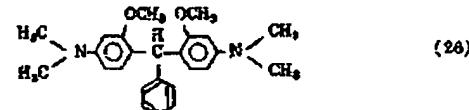
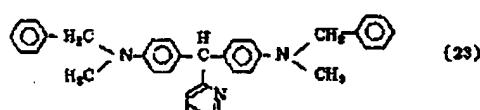
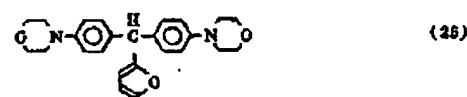
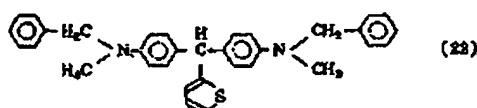
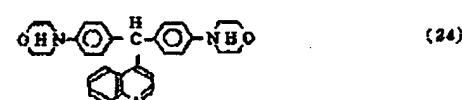
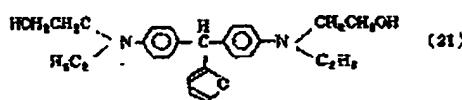
- 9 -

- 10 -



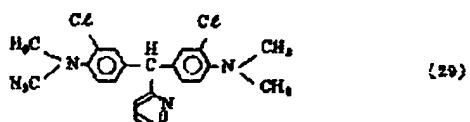
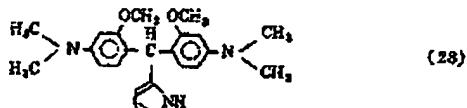
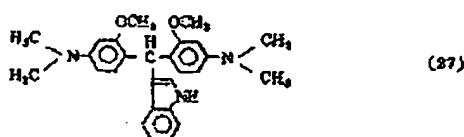
- 11 -

- 12 -

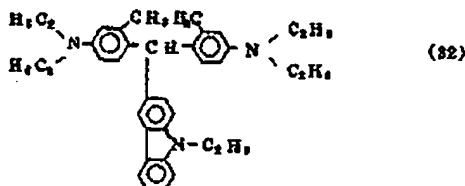
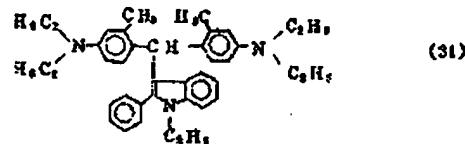
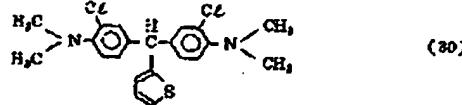


- 13 -

- 14 -



特開昭55-108667(5)



- 15 -

- 16 -

本発明の感光体は以上のようなジフェニルメタン化合物を含有するものであるが、これらジフェニルメタン化合物の歯形の仕方によつて、第1図～第3図に示したようにして用いることができる。第1図の感光体は導電性支持体1の上にジフェニルメタン化合物、導感塗布油および結合油(樹脂)よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷扭体発生物質3、ジフェニルメタン化合物と結合油からなる電荷移動母体4の中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷扭体発生物質3を三体とする電荷扭体発生層3と、ジフェニルメタン化合物を含む電荷移動母体4からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ジフェニルメタン化合物は尤導電性物質として作用し、光波波長必要を電荷扭体の生成および移動性ジフェニルメタン化合物を介して行なわれる。しかしきがらジフェニルメタン化合物は光の可視領域にか

いてはほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する感光塗料を添加して増感する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ジフェニルメタン化合物が、結合油(または粘合剤と可塑剤)とともに電荷移動母体を形成し、一方無機または有機の顕微のような電荷扭体発生物質が、電荷扭体を発生する。この場合、電荷移動母体は主として電荷扭体発生物質が発生する電荷扭体を受け入れ、これを啓動する能力を持つている。ここで電荷扭体発生物質とジフェニルメタン化合物が、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が離ならないといいうのが基本的条件である。これは、電荷扭体発生物質に電荷扭体を効率よく発生するためには、電荷扭体発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。本発明記載のジフェニルメタン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光源を吸収し、電荷扭体を発生する電荷

- 17 -

- 18 -

担体発生物質と組合わせた場合、卷に有効に電荷移動物質として働くのがその特徴である。

第3回の感光体では電荷移動媒体層4を透過した光が、電荷担体発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起り、一方、電荷移動媒体層は電荷担体の圧入を受け、その移動を行うもので、光波長に応じて電荷担体の発生は、電荷担体発生物質で行なわれ、また電荷担体の移動は、電荷移動媒体（主として本発明のジフェニルメタン化合物が働く）で行なわれるという機制は第2回に示した感光体の場合と同様である。ことでも、ジフェニルメタン化合物は電荷移動物質として働く。

第1回の感光体を作製するには、結合剤を溶かした母液にジフェニルメタン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、増感染料を加え光波を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2回の感光体を作製するにはジフェニルメタン化合物と結合剤を溶解した母液に電荷担体発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗

- 19 -

布、乾燥する。また第3回の感光体は、導電性支持体上に、電荷担体発生物質を真空蒸着するか、あるいは、電荷担体発生物質の微粒子を、必要に応じて結合剤を溶かした適当な溶液中に分散し、さらに必要があれば、例えばペフ研磨などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にジフェニルメタン化合物および結合剤を含む溶液を噴霧乾燥して形成される。塗布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

感光層の厚さは第1回および第2回のものは3～50μ、好みしくは5～20μである。また第3回のものでは、電荷担体発生層の厚さは、5μ以下、好みしくは2μ以下であり、電荷移動層の厚さは3～50μ、好みしくは5～20μである。また第1回の感光体において、感光層中のジフェニルメタン化合物の割合は、感光層に内して30～70重量%、好みしくは約50重量%である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は、感光層

- 20 -

に対して0.1～5重量%、好みしくは0.5～3重量%である。第2回の感光体において、感光層中のジフェニルメタン化合物の割合は10～95重量%、好みしくは30～90重量%であり、また電荷担体発生物質の割合は50重量%以下、好みしくは30重量%以下である。第3回の感光体における電荷移動層中のジフェニルメタン化合物の割合は、第3回の感光体の感光層の場合と同様に10～95重量%、好みしくは30～90重量%である。なお、第1～3回のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を被覆したプラスチックフィルム、あるいは、導電性漆を施した紙などを用いられる。結合剤としては、ポリアクリド、ポリウレタン、ポリエスチル、エボキシ樹脂、ポリクトン、ポリーグリコートなどの結合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリステレン、ポリ-

- 21 -

ヘビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようないくつかの重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ導電性のある樹脂はすべて使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルサフタリン、ジブチルフタレートなどが用いられる。また第1回の感光体に用いられる増感染料としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルペイオレット、タリスタルペイオレット、ブシンドバイオレット6Gのようをトリアリルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンエキスストラ、エオシンB、エリスロシン、ローズベンガル、フロレンセンのようをキサンテン染料、メテレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようをシアニン染料、2-(4-ジフェニル-4-(4-N,N-ジメチルアミノ)フェニル)ナフリリウムバーコレート、日特公昭41-25656に記載されているベンゾピリリウム塩などのビリリウム染料などが挙げられる。

- 22 -

第3回、第3回に用いられる電荷発生物質としては、例えば、セレン、セレン-テルル、溴化カドミウム、溴化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては、例えば、シアアイビグメントブルー-2G(カラーラインダクスCI 21180)、シアアイビグメントレッド41(CI 21800)、シアアイアシグドレッド68(CI 45100)、シアアイペーシングラントドロ(CI 45210)などのアゾ顔料、例えばシアアイビグメントブルー-16(CI 74100)などのフタロシアン系顔料、例えばシアアイバクトブラン5(CI 73410)、シアアイバクトダイ(CI 73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレクトB(バイエル社製)インジンスレンスカーレクトR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などがあげられる。

なお、以上のようにして得られる感光体には、いづれも導電性支持体と感光層の間に必ず応じて接着層又はパリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としてはポリアミ

-28-

特許昭55-108667(7)
ド、エトロセルロース、塗化アルミニウムなどが適当で、また濃度は1%以下が好ましい。本発明の感光体を用いて複写を行うには、原光加熱帯電、曝光を施した後、現像を行ない、必要によつて紙などに転写を行なうことににより達成される。

本発明の感光体は一般に感度が高く、また可操作性に富むなどのすぐれた性能を有する。

以下実験例を示す。下記実験例において量はすべて重量を示す。

実験例1

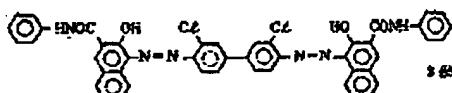
ダイアンブルー(シアアイビグメントブルー-2G CI 21180)を3部、テトラヒドロフラン9.8部を加え、これをポールミル中で粉碎、混合して電荷発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム錯合したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ1.0μの電荷発生層を得た。これをアドヒーズの導電性支持体表面を形成せしめた。次いで構造式(8)で示されるジフェニルメタン化合物を組、ポリカーボネート樹脂(ハイ

-34-

サン樹脂パントライル)6部、およびアトラヒドロフラン4.5部を混合、溶解して得た電荷移動顔料分散液を、上記の電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100°Cで10分間乾燥して厚さ約1.0μの電荷移動層を形成せしめて感光体約1.0μをつくつた。この感光体について、日本標準試験装置(日本川口電気製作所製、SP-425型)を用いて、-6KVのコナ放電を20秒間行なつて負に帯電せしめた後、20秒間静電圧を放電し、その時の表面電位V_p (V)を測定し、次いでタンダステンランプによつてその表面が能率20ルックスになるようにして光を照射し、その表面電位がV_p の半になるまでの時間(秒)を求める。放電量は2(ルックス・秒)を得た。その結果はV_p = -1210V, S=2.7ルックス・秒である。

-25-

実験例2



ポリニステル樹脂(デュポン社製、ポリエスチルアドヒーズ 49690) 3.8部

アトラヒドロフラン 9.8部

上記成分をポールミル中で粉碎、混合して電荷発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム錯合したポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、8.0μの乾燥層中で5分間乾燥して厚さ1.0μの電荷発生層を得た。次いで、構造式(8)で示されるジフェニルメタン化合物2部、ポリカーボネート樹脂(パントライル)3部およびアトラヒドロフラン4.5部を混合溶解して得た電荷移動顔料分散液を、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100°Cで10分間乾燥し

-26-

て、厚さ約1.5μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体地3をつくりた。この感光体について実施例1と同様に負帯電を行ない、 V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -810V$ 、 $E_{M} = 3.1\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{であつた。}$

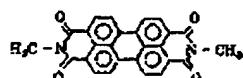
実施例3

厚さ約3.00μのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷移動層を形成せしめた。次いで、複造式(12)のジフェニルメタン化合物15g、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーリング49060)5gおよびチトラヒドロフラン45mlを混合溶解して電荷移動層形成液をつくり、これを上記の電荷移動層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約1.0μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体地3を得た。この感光体を実施例1と同じようにして V_{po} および E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -950V$ 、 $E_{M} = 2.5\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{であつた。}$

-27-

実施例4

実施例3のセレンの代りにペリレン系顔料



厚さ約0.9μに真空蒸着して電荷移動層を形成せしめた。次いで電荷移動層物質としては複造式(20)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は、実施例3の場合と同様にして、感光体地4を作成し、 V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -930V$ 、 $E_{M} = 2.9\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{であつた。}$

実施例1～4で各た感光体地1～地4を用い、市販の顔料機によって負帯電せしめた後、振団を介して光照射して感光層液を形成せしめ、正蓄電ドナーからなる乾式現像液を用いて現像し、その面像を上質紙に転写的に転写して足場を行かない透明な面像を得た。現像液として伝光現像剤を用いた場合にも同じように透明な面像を得

-28-

次。

実施例5

ダイアンブルー(CI 23130)1gにテトラヒドロフラン15mlを加えた混合液をポールミル中で粉体混合した後、これに複造式(21)のジフェニルメタン化合物15g、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーリング49060)15gを加えて、さらに混合して得た感光体形成液をアルミニウム基板にポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約1.5μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体地5を作成した。この感光体を用い、実施例1で用いた試験を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正帯電せしめ、 V_{po} および E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1120V$ 、 $E_{M} = 1.0\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{であつた。}$

実施例6

実施例5において用いたダイアンブルーの代りに鉛南フタロシアンイン及び複造式(21)のジ

-29-

エニルメタン化合物の代りに複造式(26)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は実施例5とまつたく同様にして、本発明の感光体地5を作成し実施例5と同様に V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1120V$ 、 $E_{M} = 1.0\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{であつた。}$

実施例7

1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ジフェニルナビリリウムベータカルボート0.2gをジクロリメタン0.5mlに溶解し、との溶液にポリカーボネット樹脂(ティジン製バシタイトL)3g及び複造式(11)のジフェニルメタン化合物2gを加え溶解し、アルミニウム基板にポリニスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥し、厚さ約1.0μの本発明の感光体地7を作成し、実施例5と同様に V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1050V$ 、 $E_{M} = 6.1\text{ルクス}\cdot\text{秒} \text{である。}$

実施例5～7で得た感光体地5～7を用い、

-30-

特開 昭55-108667(9)

- 1 … 感光性支持体 3, 3', 2' … 感光層
5 … 電荷移動物質 4 … 電荷移動層
6 … 電荷移動層表面

市販の複写機によつて正帯電せしめた後、該図を介して、光照射して感電層像を形成せしめ、且倍速トナーからなる乾式現像剤を用いて充電し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な刷りを持た。供試紙として、金式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例 6

実施例 5において構造式(21)のジフェニルメタン化合物を構造式(1-6)のジフェニルメタン化合物 1-2 に代えた以外は実施例 5と同様にして、本発明の感光体 3 を作成した。この感光体を用い、実施例 1 で用いた装置を使用し、+6 KV のコロナ放電によつて正帯電せしめ、V_{p0} および t₀ を測定した。その結果は V_{p0} = +260 V, t₀ = 1.0.0 ムンクス・秒であつた。

4. 図面の簡単な説明

図 1 図～図 3 図は本発明にかかる電子写真用感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

特許出願人 株式会社 リコー
代理人 井澤士 月 村



- 31 -

- 32 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

